BEITRÄGE

ZUR KENNTNISS DER

LIQUIDEN KOHLENWASSERSTOFFE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE.

VON

ADOLPH BUSSENIUS

AUS BEVENSEN.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1858.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0095

Eine jede Theorie, welche sich allgemeine Geltung verschaffen will, muss ihre Principien auf möglichst bestimmte Gesetze basiren, so dass ein von jenen ausgehendes System in diesen stets einen festen Rückhalt findet. Wenn sie auf diesem Boden fortschreitend bekannte Thatsachen unter gewisse Gesichtspunkte zusammenfässt, welche auch dem Anfänger verständlich sind, so wird sie schnell zur allgemeinen Geltung kommen, bis wieder neue Entdeckungen andere Erklärungen der Thatsachen zulassen, welche eine Abänderung, oder gar ein Verlassen des Systems bedingen.

Seit sich die Entdeckungen auf dem Gebiete der organischen Chemie in dem Maasse gemehrt hatten, dass es unerlässlich nöthig wurde, sie als ein selbständiges Ganzes zu behandeln, ist ein Hauptstreben der Chemiker die Auffindung von Gesetzen gewesen, nach welchen die bis dahin bekannten Verbindungen sich nach Systemen ordnen liessen. Wie bei einer jeden im Entstehen begriffenen Wissenschaft, bei dem gemeinsamen Zusammenwirken das Hauptziel zu erreichen, immerhin nach verschiedener Auffassung der Thatsachen abweichende Ansichten sich Geltung zu verschaffen suchen, ohne dass dadurch die Grundlage der Wissenschaft verändert wird, so konnte es auch hier nicht ausbleiben, obgleich die Bemühungen Aller darauf gerichtet waren, für die organische Chemie Theorien zu schaffen, welche sowohl

Klarheit über das Gesammte, als ein allgemein leichtes Verständniss ihrer Einzelnheiten bezweckten, dass sich Parteien bildeten, deren jede die Richtigkeit ihrer Anschauungsweise über die Natur des fraglichen Gegenstandes durch klare Beweisführung darzuthun suchten. In dergleichen Fällen ist meistens die Mathematik die einzige wahre, untrügliche Schiedsrichterinn; aber leider ist ihr Einfluss auf die Chemie noch sehr beschränkt und so lange ihre Gesetze nicht maassgebend bei Aufstellung chemischer Theorien sind, wird unbedingt derjenigen Partei der Sieg zuerkannt werden müssen, welche für die Richtigkeit ihrer Ansichten die klarsten und leicht verständlichsten Beweise liefert. Unverkennbar sind jedoch die grossen Vortheile solcher wissenschaftlichen Concurrenz; denn selbst eine nicht zur Geltung kommende Theorie, welche sich der öffentlichen Kritik darbietet, ist doch in der Regel Veranlassung zu der Ausführung anderweitiger Untersuchungen, welche die Wissenschaft fördern.

Ein solcher wissenschaftlicher Streit ist unter anderen über die Beantwortung der Frage geführt: „ob es möglich sei in Bezug auf die Constitution organischer Verbindungen aus der Elementaranalyse und der daraus durch stöchiometrische Berechnungen abgeleiteten empirischen Formel, eine durchgreifende Gesetzmässigkeit in der Gruppirung der einzelnen Elemente aufzufinden.“ Man hat dieses durch directe Analyse darzuthun gesucht, indem man die betreffenden Verbindungen auf die in ihnen enthaltenen Radicale reducirte und diese weiter wie Elemente behandelte, oder auch, wenn eine solche Reduction nicht ohne theilweise oder gänzliche Zersetzung möglich war, indem man aus den erhaltenen Zersetzungsproducten Rückschlüsse zog; allein dieses Alles giebt kein klares Licht über die Natur einer Kraft, welche z. B. die Elemente eines solchen Radicales bei der Einwirkung von Agentien zusammenhält, deren chemische

Kraft der Erfahrung nach ungleich grösser seien sollte, als die chemische Verwandtschaft der in jenen Atomcomplexen vereinigten Elemente zusammengenommen. Unwillkürlich drängt sich uns die Frage auf: „Warum liefert ein und derselbe Körper oft ganz verschiedene Producte, wenn man ihn zersetzt durch Reagentien, durch Wärme, oder durch Electrolyse?“ „Warum geht unter anderen bei der Einwirkung von Basen auf Essigsäure, welche nicht die Formel CHO, sondern $C_4H_4O_4$ führt, sämmtlicher Kohlenstoff als Complex in das neue Product über, während sie beim Erhitzen, namentlich bei Gegenwart starker Basen (hier muss man natürlich zum klaren Verständniss des Processes von 2 Atomen Essigsäure ausgehen) sich so spaltet, dass $^1/_4$ Th. des Kohlenstoffs Kohlensäure liefert und $^3/_4$ Th. als Aceton = $C_6H_6O_2$ zurückbleiben, oder auch durch Electrolyse, wo die Hälfte ihres Kohlenstoffs als Methyl-Verbindung auftritt und die andere Hälfte an Sauerstoff gebunden als Kohlensäure erscheint?“ Wenn man erwägt, dass je ungleicher die chemischen Eigenschaften zweier Körper sind, um so energischer ihr Vereinigungsstreben — um so grösser ihre Verwandtschaft ist, — so steht dieses Gesetz im entschiedenen Widerspruch mit dem Begriffe der Polymerie; denn hier finden wir eine oftmals ausserordentlich grosse Verwandtschaft unter gleichartigen Elementen. Jenes Gesetz tritt demnach für diese Fälle entweder ausser Kraft, oder wir sind genöthigt, zwei verschiedene Verwandtschaften anzunehmen, welche einzelnen Körpern gleichzeitig innewohnen und deren Aeusserung auf die eine oder andere Weise hervortritt, je nachdem ihre Atome durch verschiedene Einflüsse angeregt werden.

Trotz der ausserordentlichen Fortschritte, welche in den letzten 30 Jahren auf dem Gebiete der organischen Chemie gemacht worden sind, würde es voreilig erscheinen,

für solche Fragen schon jetzt eine directe Antwort zu verlangen, denn wer überhaupt der Chemie mehr als einen oberflächlichen Blick geschenkt hat, erkennt bald, dass so lohnend und befriedigend auch das Studium dieser Wissenschaft sein mag, es doch nicht leicht und einfach ist, das Wesen und die durch die verschiedensten Naturkräfte bedingten Eigenschaften der Stoffe zu erforschen.

Zur Erläuterung solcher scheinbarer Widersprüche, wie sie nach den Ansichten der jetzigen Chemie in den Begriffen Verwandtschaft und Polymerie liegt, ist es gewiss nöthig, dass eine Menge Thatsachen gesammelt werden, deren jede einzelne der Wahrheit näher führen muss.

Von dieser Idee geleitet habe auch ich durch nachstehende Arbeit einen, wenn auch nur geringen Beitrag zur Förderung dieses Strebens liefern wollen, indem ich versuchte, aus einem durch verschiedene Analysen sich als ein Gemisch von sauerstofffreien, polymeren Kohlenwasserstoffverbindungen bestehendem Erdöl, Producte darzustellen, welche den Zersetzungsproducten ähnlicher bekannter Kohlenwasserstoffe sich nach meiner Vermuthung anreihen sollten.

Leider habe ich nicht, wie ich es beabsichtigte, alle auf die Constitution dieser Kohlenwasserstoffe bezüglichen Zersetzungserscheinungen studiren können, da ich durch ein eigenthümliches Verhalten des mir zu Gebote stehenden Erdöls im Laufe der Arbeit von diesem Wege abgelenkt wurde; aber ich erkannte die Nothwendigkeit der Untersuchung dieses Verhaltens und überlasse die vollständige Ausführung meines ursprünglichen Planes anderen Händen.

Die Ausführung dieser Arbeit geschah im Laboratorium des Herrn Professor Limpricht, und ich nehme hier Gelegenheit, ihm, meinen hochverehrten Lehrer, öffentlich meinen wärmsten Dank für den mir dabei stets freundlich und bereitwillig ertheilten gütigen Rath abzustatten.

Das Studium der Kohlenwasserstoffe ist in neuerer Zeit mit regem Eifer betrieben worden, theils weil sie als technisches Material täglich mehr Bedeutung bekamen, theils weil ihr chemischer Character ein ebenso vielseitiger, als interessanter ist.

Bei der ausserordentlich grossen Zahl der bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffe und der zum Theil gut studirten Eigenschaften derselben, würde es zu weit führen, hier eine vollständige Uebersicht dieser Körpergruppen zu geben; ich beschränke mich daher auf eine kurze Besprechung derjenigen Verbindungen, denen sich meinen Erfahrungen nach das von mir untersuchte Oel anreiht, welches seiner Abstammung nach die unter dem Namen Naphtha oder Steinöl schon lange bekannte Verbindung ist.

Dumas [1]) spricht sich dahin aus, dass zwischen Naphthalin, Paranaphthalin, Idrialin, Naphtha und Steinöl eine nahe Beziehung stattfiden müsse, jedoch trennt er die Naphtha und das Steinöl von den drei ersteren und erklärt diese für identisch mit den von Faraday untersuchten flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche dieser Chemiker durch Compression der beim Verbrennen des gewöhnlichen Oeles gebildeten Gase erhalten hatte, da beide gleiches specifisches Gewicht und Siedepunkt besitzen. Demnach bestände also das Steinöl aus Producten der trocknen Destillation von Stein- und Braunkohlen, welche durch unterirdische Wärme empor getrieben werden. Diese Ansicht theilen auch Pelle-

1) Annal. der Pharm. Bd. 6. S. 252.

tier und Walter [1]). Dumas legt der natürlichen Naphta die Formel $C_3 H_5$ bei — oder um das dreifache verdoppelt — $C_9 H_{15}$ und das specif. Gewicht 2,870. Blanchett u. Sell [2]) erwähnen dreier Oele, welche von Unverdorben durch Destillation mit Wasser aus dem persischen Steinöl abgeschieden sind, von denen das erste bei 95°, das zweite bei 120° und das dritte bei 313° siedet. Blanchett und Sell [3]) bekamen auf gleiche Weise vier verschiedene Oele.

Pelletier und Walter [4]) haben über die Naphtha eine ähnliche Arbeit veröffentlicht, wonach dieselbe aus mehreren Flüssigkeiten und einer festen Verbindung, dem Paraffin besteht. Sie bezeichnen die flüssigen Verbindungen mit den Namen Naphta, Naphthen und Naphthol.

Ein solches nach der Formel $C_n H_n$ zusammengesetztes Oel ist nun auch das von mir untersuchte und ich lasse nunmehr die Resultate meiner Untersuchungen darüber folgen, indem ich dabei zugleich auf die vorstehenden Entdeckungen der erwähnten Chemiker vergleichsweise Bezug nehme.

Geognostisches Vorkommen des rohen Erdöls.

Auf der Westseite des Dorfes Sehnde unweit Hannover beginnt eine Erhebung des Buntensandsteines, welche aber erst etwas südlicher zwischen Wehmingen und Bledeln als ein selbstständiger, mit anderen Bergzügen der Gegend in keinem Zusammenhange stehender Höhenzug aus der Ebene hervortritt. Dieser etwa eine Stunde lange Zug des Bunten-

---

1) Journ. de Pharm. T. XX. p. 549.
2) Annal. der Pharm. Bd. 6. S. 309.
3) Annal. der Pharm. Bd. 6. S. 309—311.
4) Journ. de Pharm. T. XX. p. 549.

sandsteines wird mantelartig umlagert von den gleichzeitig mitgehobenen jüngeren Gebirgsformationen, dem Muschelkalke, Keupermergel, dem Keupersandstein und den Thonen des Lias.

Sehnde liegt auf dem Muschelkalke an der nordöstlichen Spitze dieses Höhenzuges. Etwa eine Viertelstunde in südöstlicher Richtung von diesem Dorfe befinden sich mehrere in den erwähnten Thonablagerungen des unteren Lias abgeteufte Schachte, in denen das hier fragliche Erdöl gewonnen wird und es sind eben die unteren Schichten des schiefrigen Lias als die eigentlichen Lagerstätten des Erdöles anzusehen.

Etwa 38 Fuss tief unter der Oberfläche scheint aus den Wänden des Schachtes die grösste Menge des Oeles hervorzudringen, welches sich aber auch in noch viel tieferen Schichten findet und selbst in den Sandstein des Keupers, welcher dem Lias unterlagert und durch einen der Schächte bei einer Tiefe von 170 Fuss aufgeschlossen liegt, in grosser Menge eingedrungen ist und das Ansehen dieses Sandsteines vollständig verändert hat. Das Oel dringt übrigens mit dem sich im Schachte ansammelnden Wasser, auf dessen Oberfläche es sich ansammelt, mit hinein, wird nach oben geschafft, auf Fässer gefüllt und so durch Abschöpfen für sich gewonnen. Auch hier findet sich das schon von Dumas (Annal. der Pharm. Bd. VI. S. 252) beobachtete Factum bestätigt, dass Naphtha und Steinöl an den verschiedensten Orten seit undenkbaren Zeiten stets von gleicher Beschaffenheit hervordringen und zwar in Begleitung von Steinsalzquellen, mit welchem letzteren ihre Bildung in Beziehung zu stehen scheint. Das so gewonnene rohe Erdöl wird in der Fabrik der Herren Stackmann und Retschy auf Steinöl verarbeitet, von welchem es etwa 20 % enthält. Die beiden Benennungen Steinöl und Naphtha scheinen mir in sofern

zusammenfallen zu müssen, als das Steinöl der Hauptsache nach aus dem bis jetzt unter dem Namen Naphtha bekannten Gemische polymerer Kohlenwasserstoffe besteht und aus ersterem durch Destillation mit Wasserdämpfen erhalten wird.

Das Rohproduct ist seinen physikalischen Eigenschaften nach ein bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich dünnflüssiges, grün-bräunliches, unangenehm riechendes, mit stark russender Flamme brennendes Liquidum, in welchem sich neben mehreren flüssigen Verbindungen — das Steinöl — auch eine feste — das Paraffin — in ziemlich bedeutender Menge vorfindet, wie dieses auch Pelletier und Walter [1]) schon in der natürlich vorkommenden Naphtha von Amiano gefunden haben.

Die Gewinnung des Steinöls geschieht in der benannten Fabrik durch Destillation des rohen Erdöls mit Wasserdämpfen von 4—5 Atm. Druck, indem ein Dampfkessel mit einem geräumigen, auf sehr sinnreiche Weise construirten kupfernen Destillirapparat mit flachem Deckel durch ein kupfernes Rohr in Verbindung gesetzt ist, welches auf der einen Seite des Apparates durch den Deckel eintritt, an der Seite hinunter in Schlangenwindungen am Boden bis in die Mitte des Kessels geht und von da wieder ebenso rückwärts gewunden auf der entgegengesetzten Seite heraustritt, so dass also, bevor der an dieser Stelle angebrachte Hahn geöffnet wird, das in dem Apparate befindliche Oel mit den im Rohre circulirenden Wasserdämpfen auf gleiche Temperatur gebracht ist. Das Rohr geht weiter durch die Mitte des Deckels nach Innen und ist am Ende mit einem Brausenkopf versehen. Haben die Wasserdämpfe die nöthige Spannung und soll die Destillation beginnen, so wird der benannte Hahn geöffnet, der Dampf strömt heraus, sättigt

---

[1]) Journ. de Pharm. T. XXVI. p. 549.

sich mit den flüchtigen Theilen des Oeles und gelangt dann durch einen an einer anderen Stelle des Deckels angebrachten Helm in eine Kühlvorrichtung. Bei vorsichtiger Destillation befindet sich das Oel auf der Oberfläche des Wassers in der Vorlage als trübe farblose Schicht und wird durch Abheben für sich erhalten. Da es indessen leicht geschehen kann, dass die Wasserdämpfe ein wenig zu stürmisch in den Apparat eintreten, so ist in der Regel das so gewonnene Oel bräunlich gefärbt und stark blau irrisirend von mit übergerissenen, bei jener Temperatur noch nicht flüchtigen Producten.

Das Destillat wird dann durch Schütteln mit Thierkohle und englischer Schwefelsäure gereinigt, wodurch es besonders den ihm eigenthümlichen unangenehmen, bituminösen Geruch verliert. Letztere Operationen nahm ich natürlich nicht mit dem zu nachstehender Arbeit verwendeten Materiale vor, sondern ich reinigte das mit den Wasserdämpfen überdestillirte bräunliche Oel nur durch Destillation für sich aus einer grossen kupfernen Blase, der ein Liebigscher Kühlapparat angefügt war.

Bei dieser Rectification bekam ich ein klares, farbloses, leicht bewegliches, etwas ölartiges, aromatisch riechendes Liquidum, welches bei 135° zu sieden anfing und bei fortgesetzter Destillation unter fortwährendem gleichmässigen Steigen des Thermometers Producte lieferte, deren Siedepunkt schliesslich über 250° lag. Da ich voraussehen konnte, dass eine vollständige Untersuchung des ganzen Oeles Jahre in Anspruch nehmen würde, so unterbrach ich die Destillation jedes Mal bei 180° und ersetzte den Inhalt der Blase durch eine neue Portion des rohen Oeles, bis ich etwa 30 ℔ unter 180° siedendes Oel erhalten hatte. Diese wurden noch einige Male für sich destillirt und möglichst alles

davon getrennt, dessen Siedepunkt über 180° lag. Bei dieser Rectification begann die Destillation schon bei 120°; wie bei der ersten Destillation stieg auch bei dieser Rectification das Thermometer fortwährend, so dass ich einen besonders hervortretenden constanten Siedepunkt irgend einer Verbindung, wie ich gehofft hatte, nicht bemerken konnte. Es blieb mir demnach nichts Anderes übrig, als vorläufig die ganze Quantität (etwa 20 ℔) des Oeles durch fractionirte Destillation in Verbindungen zu theilen, deren Siedepunkt von je 5 zu 5° höher oder niedriger lag. Das erste Destillationsproduct von 25—125° war etwas trübe von einem geringen Wassergehalte, welcher durch Schütteln mit Chlorcalcium leicht beseitigt wurde. Die weiteren durch fractionirte Destillation erhaltenen und im Siedepunkte verschiedenen 12 Destillationsproducte zeigten in ihren physikalischen Eigenschaften eben keine bemerkenswerthe Verschiedenheit, ausser dass vielleicht der vorhin erwähnte niedrigste Siedepunkt etwas dünnflüssiger war und einen etwas schaalen Geruch besass, während die höheren Siedepunkte eine mehr ölartige Beschaffenheit und einen nicht unangenehmen aromatischen Geruch hatten.

Um mich zu überzeugen, ob bei der grösseren Menge Material, welches mir zu Gebote stand, nicht eine vollständigere Trennung, wie sie Pelletier, Walter, Blanchett und Sell gelungen war, in die wirklichen Bestandtheile der Naphtha möglich sei, wurde nun das bei der Trennung solcher Gemische übliche Verfahren angewendet und begann ich mit der Destillation des bei 130—135° siedenden Productes.

Nach Monate langem sorgfältigen Destilliren hatte sich die Zahl der fractionirten Destillate von 12 auf 21 vermehrt, von denen die erste zwischen 75 und 80° siedete. Der

Kürze der Zeit wegen musste ich leider meine Untersuchung hierüber abbrechen, jedoch habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass, wenn man die Mühe des Destillirens nicht scheut, schliesslich dankbare Resultate auf diese Weise zu erhalten sein werden, besonders wenn das Oel vor der fractionirten Destillation, wie ich dieses später entdeckte, erst mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt wird.

Die bis 110° siedenden Destillationsproducte waren nur gering und ich musste mich darauf beschränken, davon einige Analysen, Dampfdichte- und specifische Gewichtsbestimmungen zu machen.

Gegen polarisirtes Licht sind auffallender Weise sämmtliche Destillate von den verschiedensten Siedepunkten unwirksam.

Es schien mir genügend, die Bestimmung des specifischen Gewichts und der Dampfdichte nur mit einigen Oelen von verschiedenem Siedepunkte vorzunehmen, um dadurch einen allgemeinen Ueberblick zu bekommen. Ich lasse sie der besseren Uebersicht wegen hier der Reihe nach folgen.

Siedepunkt.	Spec. Gew.	Temp.
75—80°	0,6959	21°,5
80—85°	0,7035	21°,5
100—105°	0,7216	20°,0
105—110°	0,7233	20°,0
120—125°	0,7315	21°,0
125—130°	0,7347	21°,0
140—145°	0,7449	20°,5

Zugleich stelle ich hierneben die Resultate der mittelst Kupferoxyd ausgeführten Analysen und der Dampfdichte einiger Destillate von verschiedenen Siedepunkten.

Siedepunkt.	Substanz.			In Procenten.
75—80°	0,1245 Gr.	=	0,1059 C_2O_4	= 85,06 C
			0,0192 HO	= 15,34 H
75—80°	0,1100 „	=	0,0938 C_2O_4	= 85,27 C
			0,0172 HO	= 15,36 H
100—105°	0,0995 „	=	0,0849 C_2O_4	= 85,32 C
			0,0150 HO	= 15,07 H
120—125°	0,1385 „	=	0,1159 C_2O_4	= 83,68 C
			0,0207 HO	= 14,94 H
140—145°	0,1550 „	=	0,486 C_2O_4	= 85,50 C
			0,0208 HO	= 14,90 H

Mit ziemlicher Gewissheit ergeben diese Analysen, dass ohne Unterschied im Siedepunkte das Destillat aus gleichen Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen und darnach dasselbe nach der Formel $C_n H_n$ zusammengesetzt sein müsse, da diese nach der Rechnung

85,71 % C und 14,29 % H

verlangt. Die Analysen ergaben jedoch nur das relative Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff; ich versuchte deshalb zur Feststellung einer rationellen Formel für die Destillate von verschiedenen Siedepunkten das specifische Gewicht ihres Dampfes zu ermitteln, wobei ich mich der von Dumas angegebenen Methode bediente.

Die Dampfdichtebestimmungen wurden berechnet nach der Formel:

$$S = \frac{P + V\ nt}{(V - v)\ nT}$$

in welcher P das Uebergewicht des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten, V die Capacität des Ballons, nt das Gewicht eines Cc. Luft bei der Temperatur t, bei welcher der mit Luft gefüllte Ballon gewogen wurde, nT das Gewicht eines Cc. Luft bei der Temperatur T°,

das ist bei der Temperatur, bei welcher der mit Dampf gefüllte Ballon zugeschmolzen wurde, und endlich v das Volumen der zurückgebliebenen Luft bedeutet.

a. Destillat vom Siedepunkt 75—80°.

1) Gewicht des Ballons mit Dampf bei 22° = 60,189 Grm.
„ „ „ „ Luft „ „ = 59,822 „
P = 0,367 Grm.

2) T = 114°
3) V = 205 C.C.
4) v = 0.

Hieraus folgt die Berechnung:

$$S = \frac{0{,}367 + 205 \,.\, 0{,}001197}{205 - 0 \,.\, 0{,}00091} = 3{,}28.$$

Aus dem specifischen Gewichte des Dampfes dieses Destillationsproductes = 3,28 berechnet sich die Formel $C_{14}H_{14}$, und aus dieser ihr Atomgewicht zu 98.

b. Destillat vom Siedepunkt 100—105°.

1) Gewicht des Ballons mit Dampf bei 22° = 94,453 Grm.
„ „ „ „ Luft „ „ = 94,146 „
P = 0,307 Grm.

2) T = 169°
3) V = 175 C.C.
4) v = 0

$$\text{mithin } S = \frac{0{,}307 + 175 \,.\, 0{,}001197}{175 \,.\, 0{,}000798} = 3{,}69$$

specifisches Gewicht des Dampfes.

Die sich hieraus ableitende Formel $C_{15}H_{15}$ berechtigt zu der Annahme, dass das untersuchte Destillat ein Gemisch der beiden Verbindungen $C_{14}H_{14}$ und $C_{16}H_{16}$ sei.

Um mich über die durchweg stattfindende Polymerie aller Destillationsproducte von verschiedenen Siedepunkten

zu überzeugen, hielt ich es für nöthig, noch einen dritten Versuch mit einem bei höherer Temperatur siedenden Oele anzustellen; ich wählte dazu das

c. Destillat vom Siedepunkt 140—145°.

1) Gewicht des Ballons mit Dampf bei 22° = 52,224 Grm.
„ „ „ „ Luft „ „ = 51,756 „
P = 0,468 Grm.

2) T = 193°
3) V = 195 C.C.
4) v = 0

$$\text{mithin } S = \frac{0{,}468 + 195 \,.\, 0{,}001197}{195 \,.\, 0{,}000759} = 4{,}74$$

specifisches Gewicht des Dampfes.

Die hiernach berechnete Formel für die Verbindung $C_{20}H_{20}$ würde das At.-Gew. 140 haben.

Vergleicht man hiermit die Resultate der genannten Chemiker, so hatte das von Blanchett und Sell analysirte Oel, welches bei 94° siedete, ein viel höheres specifisches Gewicht (0,749) als das meinige (0,721). Ihre Analysen lieferten die auch von mir gefundene procentische Zusmmensetzung, nämlich C = 85,1 % H = 14,3 %. Ebenso fanden Pelletier und Walter den zwischen 85—90° siedenden Theil des Steinöls eben so zusammengesetzt wie ich, wenn ihre Analysen nach dem Atomgewichte 75 für C umgerechnet werden. Die Dampfdichte war 3,4, was auf die Formel $C_{14}H_{14}$ schliessen lässt.

Der bei 115° siedende Theil, den sie Naphthen nennen, hatte dieselbe procentische Zusammensetzung, zeigte jedoch eine Verschiedenheit im specifischen Gewicht des Dampfes (4,0), welche für die Formel $C_{16}H_{16}$ spricht.

Es ist hiernach wohl keinem Zweifel unterworfen, dass die genannten Chemiker dasselbe Oel, wie ich, in Händen

hatten, nur unterliessen sie es, durch fractionirte Destillationen dasselbe vollständig in die einzelnen Verbindungen zu zerlegen.

Nimmt man an, dass der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ den Siedepunkt 75°, der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{20}$ den Siedepunkt 140° besitzt, so entspricht die Zusammensetzungs-Differenz C_2H_2 einer Siedepunkts-Differenz von 22° und einem Unterschiede von 0,4—0,5 im specifischen Gewichte des Dampfes; wir würden demnach in dem Steinöl folgende Kohlenwasserstoffe zu suchen haben:

	Siedepunkt.	Spec. Gew. des Dampfes.
$C_{14}H_{14}$	75°	3,4
$C_{16}H_{16}$	97°	3,9
$C_{18}H_{18}$	119°	4,3
$C_{20}H_{20}$	141°	4,8
$C_{22}H_{22}$	163°	5,2
$C_{24}H_{24}$	185°	5,7

Zersetzung der Kohlenwasserstoffverbindungen mittelst Salpetersäure und Schwefelsäure.

Nach den Ergebnissen dieser Analysen, welche das gereinigte Erdöl als ein Gemenge verschiedener homologer Kohlenwasserstoffe erkennen liessen, die ich mit dem Namen Petroleen bezeichnen will, unternahm ich zur weiteren Ermittelung ihres chemischen Verhaltens eine Untersuchung über die Einwirkung der Salpetersäure und Schwefelsäure auf dieselben. Durch einen vorläufigen Versuch hatte ich bereits aus dem Oele beim Vermischen mit Salpetersäure und Schwefelsäure nach dem Erwärmen eine in feinen weissen Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten, welche sich ihren Eigenschaften nach als Nitroverbindung auswies, da sie sowohl für sich als mit Kalihydrat gemengt

beim Erhitzen heftig verpuffte. Meine Voraussetzung, ohne Unterschied des Siedepunktes alles Oel auf diese Weise zersetzen zu können, bestätigte sich nicht; ich gelangte nach Ausführung der verschiedenartigsten Versuche hierüber zu folgenden Resultaten.

Die Destillationsproducte vom Siedepunkt 75—90° gaben keine krystallinische Nitroverbindung, von 90—110° nur eine geringe Menge, von 110—120° mehr, von 120—140° eine ziemlich bedeutende und die grösste Menge, während von da an bis hinauf zu 180° die sich bildenden Quantitäten in demselben Maasse abnahmen, als sie von 100—140° stiegen.

Das einmal auf diese Weise behandelte Oel lieferte keine Krystalle mehr, weder beim anhaltenden Erhitzen, noch bei der Behandlung mit einer neuen Mischung von Säuren, selbst nicht, nachdem es durch wiederholtes Schütteln mit Kalilauge, öfteres Auswaschen mit Wasser, Entwässern mit Chlorcalcium und mehrmaliges Destilliren von den bei der ersten Einwirkung entstandenen Nebenproducten gereinigt war. Es ist dieses um so auffallender, da der Siedepunkt des Oeles sich nach der Behandlung mit Säuren nicht wesentlich verändert zeigte.

Das Auftreten von rothen Dämpfen bei der Rectification des nach der Behandlung mit Säuren zurückbleibenden Oeles rührt wahrscheinlich von einer theilweisen Zersetzung eines gleichzeitig mit der krystallinischen Verbindung entstehenden gelben Oeles her, welches eine andere Nitroverbindung zu sein scheint und von dem noch unzersetzten Oele schwierig zu trennen ist. $^2/_3$ des Inhaltes der Retorte destillirten bei dieser Rectification beim ursprünglichen Siedepunkte des angewandten Oeles über, doch mit etwas gelb-grünlicher Farbe, dann stieg die Temperatur rasch etwa um 50°, indem sich das Destillat immer grü-

ner färbte und der Rückstand in der Retorte zuletzt unter starkem Aufschäumen allmählig verkohlte.

Um aus dem bereits einmal mit Salpeter-Schwefelsäure behandelten Oele noch eine neue Menge der krystallinischen Nitroverbindung zu gewinnen, liess ich das Oel in das siedende Säuregemisch vorsichtig eintropfen, aber auch hierbei wurden keine Krystalle weiter erhalten, sondern das Oel destillirte mit der Salpetersäure anscheinend unverändert in die Vorlage über, obgleich ich es verschiedene Male zurückgoss und auf gleiche Weise behandelte. Nach den Ergebnissen aller dieser Versuche glaube ich annehmen zu können, dass nur die in dem Oel enthaltenen verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen die erwähnte krystallinische Nitroverbindung bei Einwirkung des Säuregemisches liefere, deren Siedepunkt zwischen 90—140° liegt, dass dagegen diejenigen, deren Siedepunkt unter 90° liegt eine solche überhaupt nicht geben und dass die Kohlenwasserstoffverbindungen vom Siedepunkt 140° u. s. w., besonders bei anhaltendem Erwärmen mit dem Säuregemisch, vorzugsweise jenes gelbe Oel als Zersetzungsproduct liefern, welches wahrscheinlich auch eine Nitroverbindung ist. Ob überhaupt das rückständige Oel, besonders das mit niederem Siedepunkte weiter durch Salpeter- und Schwefelsäure zersetzbar ist, ob es z. B. durch lange anhaltendes Erhitzen damit in jenes gelbe Oel übergeführt werden kann, vermag ich nicht zu entscheiden; mir ist es durch wochenlanges Erhitzen des Gemisches nicht gelungen.

Auch seinem äusseren Verhalten nach scheint das gelbe Oel eine Nitroverbindung zu sein; es hat einen penetranten Geruch nach ranzigem Fette, einen widrigen Geschmack, und verpufft mit Kalihydrat im Röhrchen erhitzt unter Feuererscheinung. Wasser löst nur sehr geringe Mengen davon und nimmt dadurch den unangenehmen Geruch und eine

saure Reaction an, indem es sich zugleich gelblich färbt. Alkohol löst es leicht mit brauner Farbe, doch scheidet es sich beim Verdunsten desselben bis auf die braune Färbung unverändert wieder daraus ab. Mit weingeistigem Schwefelammonium unter Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas behandelt, erhitzte sich der Inhalt der Retorte zum Sieden und schied nach einiger Zeit Schwefel ab. Beim Versuch, die etwa neu entstandene Verbindung in Salzsäure zu lösen, verwandelte sich der Inhalt der Retorte in einen dicken, schwarzen Syrup; die salzsaure Lösung wurde nach Neutralisation mit Kalilauge gelbbraun gefällt, und der in Alcohol gelöste Niederschlag lieferte verharzte Producte.

So schwierig es hiernach war, die Eigenschaften und das chemische Verhalten dieses gelben Oeles zu ermitteln um so leichter war es die krystallinische Nitroverbindung darzustellen und die Eigenschaften dieses Hauptzersetzungsproductes der im Steinöl enthaltenden Kohlenwasserstoffe zu studiren. Zur Darstellung dieser krystallinischen Verbindung verfährt man in folgender Weise: Ein Volumen Salpetersäure von 1,500 spec. Gew. und zwei Volumen concentrirter Schwefelsäure werden in einer Retorte mit etwa einem Volumen Oel gemischt und die Retorte mit einer ziemlich geräumigen Vorlage verbunden. Die Reaction beginnt sogleich unter Bildung rother Dämpfe und wird durch Umschütteln des Gemisches sehr befördert; es ist gut, nicht auf einmal durch anhaltendes Umschütteln alle Säure mit dem Oel zu mischen, weil die durch Einwirkung der Säuren auf das Oel entstehende Wärme in wenigen Minuten so gesteigert wird, dass sowohl das unzersetzte Oel, als die Salpetersäure unverändert abdestilliren und die in der rückständigen Schwefelsäure gelösten Zersetzungsproducte unter Verkohlung zerstört werden. Nicht selten wird bei dieser Reaction, welche zugleich von einem heftigen Aufschäumen

begleitet ist, der Inhalt der Retorte zum grossen Theile in die Vorlage getrieben, oder gar nachdem der Stöpsel der Retorte herausgeworfen ist, umhergeschleudert. Je grösser die angewandten Quantitäten, desto stürmischer ist die Einwirkung; da indessen die Ausbeute an Krystallen verhältnissmässig gering ist und man daher gern mit grösseren Quantitäten operirt, so lässt sich auch bei zu stürmischer Reaction der ganze Inhalt der Retorte in eine Porcellanschaale ausschütten, wobei denn freilich das sich stark erhitzende Gemisch grosse Mengen von Untersalpetersäure in rothen Dämpfen entwickelt und ein nicht unbedeutender Verlust von unzersetztem Oele nicht zu vermeiden ist.

Die Operation gelingt am besten, wenn sich die Erhitzung des Gemisches nicht bis zum Siedepunkte des Oeles steigert; sollte dennoch Sieden eintreten, so muss das Oel von Zeit zu Zeit zurückgegossen werden. Ein Nachtheil ist es indessen, wenn die Einwirkung des Säuregemisches auf das Oel zu heftig stattfindet, dass sich neben den Krystallen jenes gelbe Oel in grösserer Menge bildet, welches dann später bei der Reinigung der Krystalle schwer vollständig zu entfernen ist. Die Bildung der besagten krystallinischen Nitroverbindung scheint schon nach Verlauf einiger Stunden vollendet zu sein, wenigstens konnte ich beim Stehenlassen eines Gemisches während mehrerer Tage keine Vermehrung derselben bemerken. Sie ist in der Oelschicht krystallinisch ausgeschieden und wird auf einem Trichter gesammelt, der unten mit grossen Glasstücken abgeschlossen ist und nur dem Oel einen Abfluss gestattet. Durch Asbest lässt sich dieses Gemisch nicht wohl filtriren, da das rückständige Säuregemisch nach beendeter Einwirkung eine dickflüssige Beschaffenheit bekommen hat. Die Krystalle werden auf dem Trichter mit Wasser abgewaschen, bis letzteres nicht mehr sauer reagiert; bei nicht zu stürmischer Einwirkung des

Sauregemisches waren die entstandenen Krystalle bald rein zu erhalten, sie waren sehr weiss und liessen sich leicht in Wasser suspendiren; war dagegen die Reaction auf das Oel sehr heftig gewesen, so bräunten sich die gebildeten Krystalle und beim Vertheilen in Wasser ballten sie sich in Folge des ihnen anhängenden gelben Oeles fettartig zusammen. Das Oel lässt sich daraus durch Waschen mit Wasser nicht entfernen, sondern nur durch Schütteln mit mehrmals erneuetem Alkohol. Auskochen mit Weingeist ist nicht rathsam, da das gelbe Oel durch Siedhitze zersetzt zu werden scheint, sich ausserdem aber auch schon leicht in kaltem Weingeist löst, und man durch Auskochen mit Weingeist leicht einen Theil der krystallisirten Nitroverbindung mit in Lösung bekommt, dessen Abscheidung höchst schwierig ist.

Die weisse krystallinische Nitroverbindung sublimirt bei 165°, schmilzt bei 175° und erstarrt wieder bei 170° zu einer strahlig-krystallinischen Masse; die Krystalle sind wenig in kochendem Wasser und kaltem Alkohol löslich, sind fast unlöslich in Aether und Benzin, dagegen lösen sie sich in kochendem absolutem Alkohol in grösserer Menge, obgleich ihre Löslichkeit verhältnissmässig doch nur gering ist, da man 1 Theil der Krystalle wenigstens in 16 Theilen siedenden Alkohol lösen muss, um aus der erkaltenden Lösung wieder Krystalle und keinen krystallinischen Niederschlag zu erhalten. Wegen dieser Schwerlöslichkeit erhält man auch beim Umkrystallisiren zwei verschiedene Krystallisationen: ein Theil setzt sich schon einige Grade unter dem Siedepunkte als krystallinischer Niederschlag ab, der Rest erst nach vollständigem Erkalten langsam in $^1/_4$ Zoll langen Nadeln. Der dann noch etwas gelbgrünlich gefärbte Alkohol enthält nur sehr geringe Mengen gelöst, so dass es kaum der Mühe lohnt, durch Einengen der Flüssigkeit diesen Theil zu gewinnen.

Verschiedene Analysen beider mit möglichster Sorgfalt getrennten Krystallisationen zeigten unter sich keine genaue Uebereinstimmung und veranlassten zu der Vermuthung, dass man mit mehreren polymeren Verbindungen zu thun hatte. Später stellte es sich jedoch heraus, dass die unter sich verschiedenen Resultate nachstehender Analysen durch einen anderen Umstand veranlasst waren, wovon weiter unten die Rede sein wird.

Sämmtliche hier folgende Analysen, welche mit den Krystallen dieser Nitroverbindung mittelst Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer ausgeführt sind, zeigen unter sich geringe Abweichungen, aber es hat sich dennoch später mit Gewissheit ergeben, dass diese Nitroverbindung kein Gemenge verschiedener polymerer Körper, sondern nur eine einzige Verbindung sei.

Substanz:				In Procenten:
0,2045 Gr. =	0,2815 C_2O_4	=	0,0767 C	= 37,50 C. 3,25 H
	0,0598 HO		0,0066 H	
0,2090 Gr. =	0,2650 C_2O_4	=	0,0722 C	= 36,10 C. 3,25 H
	0,0587 HO		0,0065 H	
0,1855 Gr. =	0,2615 C_2O_4	=	0,0713 C	= 38,43 C. 3,26 H
	0,0545 HO		0,0060 H	
0,2070 Gr. =	0,2960 C_2O_4	=	0,0807 C	= 38,98 C. 3,67 H
	0,0690 HO		0,0076 H	
0,2370 Gr. =	0,3390 C_2O_4	=	0,0924 C	= 38,99 C. 3,19 H
	0,0680 HO		0,0072 H	
0,1605 Gr. =	0,2325 C_2O_4	=	0,0634 C	= 39,50 C. 3,24 H
	0,0470 HO		0,0052 H	
0,2460 Gr. =	0,3595 C_2O_4	=	0,0980 C	= 39,83 C. 3,45 H
	0,0765 HO		0,0085 H	
0,1995 Gr. =	0,2865 C_2O_4	=	0,0781 C	= 39,14 C. 3,00 H
	0,0540 HO		0,0060 H	

Substanz:				In Procenten:	
0,2300 Gr. =	0,3385 $C_2 O_4$	=	0,0923 C	= 40,13 C.	3,22 H
	0,0670 HO		0,0074 H		
0,2285 Gr. =	0,3435 $C_2 O_4$	=	0,0936 C	= 40,96 C.	3,47 H
	0,0715 HO		0,0079 H		
0,1990 Gr. =	0,2945 $C_2 O_4$	=	0,0803 C	= 40,35 C.	3,91 H
	0,0705 HO		0,0078 H		

Um aus diesen Analysen eine Formel für die Nitroverbindung ableiten zu können bedurfte es einer Bestimmung ihres Stickstoffgehaltes; diese wurde nach der von Dumas eingeführten Methode ausgeführt, wonach man den in organischen Verbindungen enthaltenen Stickstoff stets in Gasform erhält, wenn man die Substanz mit Kupferoxyd verbrennt und die gasförmigen Producte über metallisches Kupfer leitet. Der Wasserdampf verdichtet sich dabei zu tropfbar flüssigem Wasser und die sich bildende Kohlensäure wird von der in einer Maassröhre enthaltenen Kalilauge absorbirt. Zur Entfernung der athmosphärischen Luft wird beim Beginn der Operation und nach beendigter Verbrennung zum Austreiben sämmtlicher Verbrennungsproducte ein Strom von Kohlensäure durch das glühende Rohr geleitet und dann nach Ausführung der übrigen Manipulationen der Stickstoffgehalt nach der Formel

$$\frac{V.\ (b - w)}{760.\ (1 + 0{,}00367\ .\ t)} \times 0{,}0012562$$

berechnet. In dieser Formel bedeutet V das gefundene Volumen Stickstoff, b den Barometerstand, w die Tension des Wasserdampfes in Millimetern bei der Temperatur, bei welcher der Stickstoff gemessen ist; t ist die Temperatur während der Messung, 0,003671 der Ausdehnungscoefficient eines C.C. Luft bei 0° und 0,0012562 das Gewicht eines C.C. Stickstoffs bei 0° in Grammen.

Bevor ich die Resultate der Stickstoffbestimmung anführe muss ich eines Umstandes erwähnen, welcher auf die Richtigkeit der Analyse von grossem Einfluss ist und die unter sich abweichenden Resultate der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung dieser Nitroverbindung erklären.

Der Vorschrift nach soll zu Anfang der Operation, bevor man mit dem Erwärmen der Röhre überhaupt beginnt, sowie nach beendigter Verbrennung ein Strom von Kohlensäure durch das Rohr geleitet worden, einmal um die athmosphärische Luft und zuletzt um die zurückgebliebenen Verbrennungsproducte auszutreiben. Das einzige mögliche Merkmal, ob das Rohr vor dem Beginn der Verbrennung luftleer ist, besteht in der Beobachtung, ob alles aus dem Rohr austretende Gas von Kalilauge absorbirt wird. Es ist dieser Punkt bald erreicht, wenn der Strom von Kohlensäure stark genug ist und man wird nach Verlauf einer kleinen halben Stunde nach Beginn der Kohlensäureentwicklung sicher sein, dass alles aus dem Rohr kommende Gas nur Kohlensäure ist die von Kalilauge vollständig absorbirt wird. Anders verhält es sich, wenn man nun der Vorschrift gemäss, das vordere metallische Kupfer und das zu beiden Seiten der mit gepulvertem Kupferoxyd gemischten Substanz befindliche gekörnte Kupferoxyd zum Glühen bringt. Fängt man jetzt das sich entwickelnde Gas auf, so findet man, dass es mindestens zur Hälfte ein permanentes Gas enthält, welches von Kalilauge nicht absorbirt wird, und zündet man es an, so kann man nicht länger in Zweifel sein, das jenes Gas Kohlenoxydgas ist, welches aus der entwickelten Kohlensäure beim Ueberleiten über das glühende Kupfer sich gebildet hat.

Ueber die Vermeidung dieses Uebelstandes und die dadurch bedingte Correction der Operation selbst, wie über die sich an diese Beobachtung knüpfenden Schlüsse, wird

Herr Professor Limpricht, dem diese Entdeckung zukommt, weitere Mittheilungen publiciren.

Die ersten vier Stickstoffbestimmungen, welche ich gemacht hatte, konnten demnach nicht richtig sein, da das Volumen des Stickstoffs immer durch das gleichzeitig gebildete Kohlenoxydgas bedeutend zu gross gefunden worden war; ich wiederholte dieselben unter Beobachtung der Vorschrift, dass ich vor das metallische Kupfer noch eine Schicht Kupferoxyd legte, die stark geglühet wurde und in Folge dessen das auftretende Kohlenoxydgas wieder in Kohlensäure überführte. Die Resultate waren folgende:

0,1875 Gram. Substanz gaben 30,0 C.C. Stickstoff bei einer Temperatur von 28° und 752 MM. Barometerstand; die Tension des Wasserdampfes ist bei dieser Temperatur = 28 MM. und ergeben sich die Werthe der vorhin angegebenen Formel:

$$\begin{aligned} V &= 30{,}0 \\ b &= 725 \\ w &= 28 \\ t &= 28 \end{aligned}$$

die Rechnung demnach:

$$\frac{30{,}0 \,.\, (752 - 28)}{760 \,.\, (1 + 0{,}00367 \,.\, 28)} \,.\, 0{,}0012562 = 0{,}0325.$$

Diese 0,0325 Grm. Stickstoff entsprechen aber 17,3% Stickstoff.

Eine Zusammenstellung der vorhin angeführten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen mit dieser Stickstoffbestimmung ergiebt für die krystallisirte Nitroverbindung die Formel:

$$C_{16}\, H_7\, (NO_4)_3$$

				berechnet:		gefunden:
C_{16}	=	96	=	39,8%	—	39,5%
H_7	=	7	=	2,9 „	—	3,2 „
N_3	=	42	=	17,4 „	—	17,3 „
O_{12}	=	96	=	39,9 „		
Atomgew.		241		100,0		

Die durch Einwirkung der Salpeter- und Schwefelsäure auf den zwischen 90—140° siedenden Theil des erwähnten Steinöls entstehende krystallinische Substanz ist eine Trinitroverbindung, für welche ich den Namen Trinitropetroleen vorschlage. Leitet man diese von dem polymeren Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{16}$ ab, so ist es augenscheinlich, dass im Oel bei der Reaction neben der Substituirung von Wasserstoff durch NO_4 zugleich eine Oxydation eines Theiles des Wasserstoffs eintritt; demnach müssten 6 Atome Wasserstoff zu Wasser oxydirt sein. Es musste nun sehr interessant erscheinen zu untersuchen, ob diese Verbindung wie andere Nitroverbindungen ein ähnliches Verhalten gegen Reductionsmittel, z. B. Schwefelammonium, Eisenfeile und Essigsäure, Zink und Salzsäure u. s. w. zeigte, um so mehr, da bis jetzt das Verhalten von Trinitro-Verbindungen gegen Reductionsmittel wenig bekannt ist.

Behandlung der Nitro-Verbindungen mit Schwefelammonium.

Einige Gramme der Nitroverbindung wurden in eine tubulirte Retorte gethan und mit gesättigtem weingeistigem Schwefelammonium übergossen. Die Einwirkung beginnt sofort, indem sich die Flüssigkeit stark erwärmt und mehr und mehr dunkelbraun färbt; Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas in einem starken Strome beschleunigt die Einwirkung bedeutend und hat zugleich den Vortheil, dass die

sonst zu Anfang fest am Boden liegenden Krystalle in fortwährender Bewegung gehalten werden und dass gegen Ende der Operation das durch den abgeschiedenen Schwefel veranlasste Stossen in der Retorte sehr gemindert wird.

Bei der Ausführung dieses Versuches pflegte ich anfanglich die Einwirkung durch Erwärmen zu unterstützen, später leitete ich aber erst etwa eine Stunde lang Schwefelwasserstoffgas durch die Mischung, bis sich dieselbe ein wenig abgekühlt hatte, dann erhitzte ich zum Sieden, wobei plötzlich der Punkt eintritt, wo sich aller Schwefel mit hellgelber Farbe und zugleich der grössere Theil der gebildeten Base (ich wähle einstweilen diese Benennung für die entstandene Verbindung) als orangerothe Nadeln abscheidet. Beide fallen in der Mitte der Retorte zu einem festen Klumpen zusammen und das überschüssige Schwefelammonium und der Weingeist können fast ganz ohne das geringste Stossen abdestillirt werden.

Beim Auskochen des in der Retorte gebliebenen Rückstandes mit Weingeist löst sich die Base mit brauner Farbe; dieses muss jedoch mehrere Male wiederholt werden, bis der Schwefel nach dem Erkalten keine rothe Nadeln mehr beigemengt enthält. Nach dem Erkalten des weingeistigen Auszuges ist fast der ganze Gehalt derjenigen Verbindung am Boden des Gefasses krystallinisch abgeschieden, welche in vorherrschender Menge bei dieser Zersetzung gebildet ist und deren Eigenschaften ich vorzugsweise untersuchte; ausserdem aber entstehen noch einige andere Verbindungen, deren Untersuchung ich nicht weiter verfolgen konnte, die wahrscheinlich nur Nebenproducte sind. Letztere hielt ich auch anfänglich für die Veranlassung, dass nicht alle Analysen der mit der Base dargestellten Verbindungen unter sich übereinstimmten; ich schloss dieses auch aus der Verschiedenheit der Farbe und Krystallform der einzeln zu ver-

schiedenen Zeiten auf dieselbe Weise dargestellten Quantitäten der Base; allein die meisten Analysen der Base hatte ich bereits ausgeführt, bevor ich verschiedener Umstände halber zu den volumetrischen Stickstoffbestimmungen schreiten konnte und erst bei letzteren erkannte ich den erwähnten für die Richtigkeit der Analysen einflussreichen Uebelstand: die Differenzen der Analysen waren nicht durch die Verschiedenheit der Substanz, sondern durch die Fehler der Analyse herbeigeführt.

Nach mannigfachen, oft vergeblichen Versuchen erreichte ich auf folgende Weise befriedigende Resultate: Derjenige Theil der Base, welcher aus dem weingeistigen Auszuge des Rückstandes in der Retorte nach der Behandlung mit Schwefelammonium nach dem Erkalten auskrystallisirt ist, wird abfiltrirt und mit kaltem Alkohol auf dem Filter abgewaschen, bis dieser nicht mehr gefärbt abläuft; der Inhalt des Filters wird hierauf in einem Becherglase mit etwas Wasser übergossen und tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt; es bildet sich dabei ein sehr leicht lösliches Salz der Base, während ein gelber voluminöser Niederschlag ungelöst bleibt; zugleich entwickelt sich dabei ein Gas, welches dem Geruch nach schweflige Säure ist. Der Niederschlag wird durch Filtration getrennt und das Filtrat mit Ammoniak versetzt, bis ein geringer Ueberschuss desselben durch den Geruch wahrzunehmen ist. Die Base fällt als heller orangerother voluminöser Niederschlag heraus und wird durch Auswaschen auf dem Filter von Chlorammonium und überschüssigem Ammoniak gereinigt, dann abgepresst und aus heissem Weingeist umkrystallisirt; man erhält dann grosse, gut ausgebildete Krystalle die jedoch dunkelbraun sind, während es mir scheint, dass die eigenthümliche Farbe dieser Krystalle eine hell-orangerothe, fast rubinrothe ist. Uebergiesst man diese Krystalle nun wieder in einem Kochfläschchen mit

Wasser und setzt tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu, bis Alles gelöst ist, fällt dann die heisse Lösung mit Ammoniak und verfährt, wie oben mit der salzsauren Verbindung, so erhält man aus der nicht zu concentrirten weingeistigen Lösung über 1 Zoll lange hell-orangerothe klinorhombische Prismen, besonders dann, wenn man die Lösung in etwas heissen Weingeist filtrirt. Ohne vorher zu schmelzen beginnen die Krystalle bei 195° zu sublimiren, sie schmelzen erst bei 215° und erstarren bei demselben Grade wieder krystallinisch; bei noch höherer Temperatur zersetzen sie sich unter Ausscheidung von Kohlenstoff. Der Weg, welchen ich einschlug um die muthmasslichen Verunreinigungen der Base zu entfernen war die mehrmalige Abscheidung derselben aus ihren Verbindungen mit Salzsäure und Schwefelsäure durch Ammoniak und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist. Zugleich überzeugte ich mich durch verschiedene Analysen von der Identität der mit Ammoniak aus ihren Salzen abgeschiedenen Base und der ursprünglichen Verbindung und stelle ich hier die Kohlenwasserstoffbestimmungen derselben zusammen, ehe ich die durch die Analyse gefundene Zusammmensetzung der Salze anführe, bemerke jedoch, dass der auch hier abweichende Kohlenstoffgehalt durch den bereits erwähnten Umstand veranlasst wurde. Bei den drei ersten mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer ausgeführten Elementaranalysen wurde vor dem metallischem Kupfer noch eine Schicht Kupferoxyd gelegt, sie sind daher wohl am richtigsten.

Substanz:		In Procenten:
0,2000 Gr. =	0,3850 $C_2 O_4$ 0,0990 HO	= 52,50 C. 5,50 H
0,2105 Gr. =	0,4000 $C_2 O_4$ 0,1170 HO	= 51,78 C. 6,11 H

Substanz:		In Procenten:
0,1740 Gr. =	0,3355 $C_2 O_4$ / 0,0970 HO	= 52,58 C. 6,14 H
0,1530 Gr. =	0,2745 $C_2 O_4$ / 0,0690 HO	= 48,88 C. 4,90 H
0,2145 Gr. =	0,3895 $C_2 O_4$ / 0,0975 HO	= 49,51 C. 5,03 H
0,1330 Gr. =	0,2410 $C_2 O_4$ / 0,0675 HO	= 49,39 C. 5,63 H
0,2200 Gr. =	0,4160 $C_2 O_4$ / 0,1165 HO	= 50,16 C. 5,88 H

Die Stickstoffbestimmung der erhaltenen Base wurde nach der Dumas'schen Methode ausgeführt und nach der bereits erwähnten Formel berechnet:

0,248 Grm. Substanz gaben 53,3 CC. Stickstoff bei einer Temperatur von 25° und 753 MM. Barometerstand; die Tension des Wasserdampfes ist bei dieser Temperatur 23,6 MM. und es ergeben sich die Werthe der Formel:

$$V = 53,3$$
$$b = 753$$
$$w = 23,6$$
$$t = 25$$

die Rechnung demnach:

$$\frac{53,3 \cdot (753 - 23,6)}{760 \cdot (1 + 0,00367 \cdot 25)} \cdot 0,0012562 = 0,05879.$$

Diese 0,05879 Grm. Stickstoff entsprechen aber 23,7% Stickstoff.

Eine Zusammenstellung vorstehender Analysen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs gestattet, für diese krystallinische Base die Formel

$$C_{16} H_7 (NH_2)_2 (NO_4)$$

aufzustellen.

			berechnet:		gefunden:
C_{16}	= 96	=	53,0%	—	52,5%
H_{11}	= 11	=	6,0 „	—	6,1 „
N_3	= 42	=	23,3 „	—	23,7 „
O_4	= 32	=	17,7 „		
Atomgew.	181	=	100,0		

Ich schlage für diese basische Verbindung, in welcher jedoch noch 1 Atom NO_4 enthalten ist den Namen „Nitropetrolamin" vor.

Schwefelsaures Salz der Base.

Ein Theil der Base wurde in einem Kochfläschchen mit Wasser übergossen und tropfenweis verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis beim Kochen Alles gelöst wurde; es schied sich aus der Lösung beim Erkalten ein in grossen gelblichen, rhombischen Tafeln krystallisirendes Salz aus. Dieses von der Mutterlauge getrennt und rasch zwischen oft erneuertem Papier getrocknet, wobei es zu einem krystallinischen Pulver zerfiel, lieferte nachdem es über Schwefelsäure gestellt und dann bei 100° getrocknet war, bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,6795 Gr. Subst. gaben 0,5155 BaO, SO_3 = 26,01% SO_3
II. 0,2400 „ „ — 0,1775 „ = 25,36 „ SO_3
III. 1,9990 „ „ — 0,8485 „ = 26,47 „ SO_3

Wasserbestimmung des schwefelsauren Salzes.

I. 1,2235 Grm. Substanz verloren beim Trocknen bei 100° = 0,1245 Grm. Wasser = 10,17%.

II. 1,2616 Grm. Substanz verloren beim Trocknen bei 100° = 0,1295 Grm. Wasser = 10,26%.

Hiernach wäre also obiges Salz die Verbindung von 1 Atom Base mit 1 Atom Schwefelsäure und 4 Atomen Wasser, seine Formel demnach

$$C_{16}\,H_7\,(NH_2)_2\,(NO_4),\ S_2\,H_2\,O_8 + 4\,HO.$$

			berechnet:		gefunden:
4 At. HO	=	=	11,4%	—	10,2%
C_{16}	= 96	=	30,5%	—	31,2%
H_{17}	= 17	=	5,4 „	—	5,4 „
N_3	= 42	=	13,3 „	—	15,6 „
$S_2\,O_6$	= 80	=	25,4 „	—	23,3 „
O_{10}	= 80	=	25,4		
Atomgew.	315.		100.		

Das neutrale schwefelsaure Salz zeigt ein eigenthümliches Verhalten gegen schwefelsäurehaltiges Wasser; wird es darin beim Kochen gelöst, so krystallisirt daraus nach dem Erkalten nicht wieder das neutrale, sondern ein basisches Salz mit geringerem Gehalt an Schwefelsäure heraus. Wenn man anstatt der Schwefelsäure von der Base im Ueberschuss nimmt, so dass beim Kochen noch ein Theil der Base ungelöst bleibt, so erstarrt das noch heisse Filtrat nach wenigen Minuten zu einem krystallinischen Gemenge von kleinen gelblichen Blättchen, die bei 100° getrocknet bei der Analyse folgende Resultate lieferten:

0,2980 Grm.	gaben	0,1535 Grm.	BaO, SO_3	=	17,65% SO_3
0,2975 „	„	0,1555 „	—	=	17,92 „ —
1,0750 „	„	0,5540 „	—	=	17,67 „ —
0,4305 „	„	0,2300 „	—	=	18,07 „ —

Hieraus geht hervor, dass sich auf diese Weise ein basisches Salz bildet, dessen Zusammensetzung

$$2\,(C_{16}\,H_7\,(NH_2)_2\,(NO_4)),\ S_2\,H_2\,O_8$$

sein würde; es verlangt 17,2% Schwefelsäure.

Aus der Mutterlauge des ersten schwefelsauren Salzes krystallisirt nach langsamem Verdunsten derselben über Schwefelsäure ein Salz in grossen tafelförmigen, durchsichtigen Krystallen heraus, in welchem das Wasser und die Schwefelsäure bestimmt wurden.

I. 0,5075 Grm. Substanz verloren beim Trocknen bei 100° = 0,041 Grm. Wasser = 8,08%.

II. 0,4665 Grm. Substanz wurden bei 100° getrocknet und lieferten 0,5802 Grm. schwefelsauren Baryt = 42,62% Schwefelsäure.

Dieses Salz ist als ein saures schwefelsaures Salz anzusehen, nach der Formel:

$$C_{16}\,H_7\,(NH_2)_2\,(NO_4),\ 2\,(S_2\,H_2\,O_8)$$

im wasserfreien Zustande zusammengesetzt; die Formel verlangt 42,4% Schwefelsäure.

Salzsaures Salz der Base.

Wenn eine Quantität der Base mit Wasser übergossen und tropfenweis mit verdünnter Salzsäure vermischt wird, bis beim Kochen noch ein geringer Theil der Krystalle ungelöst bleibt, so scheiden sich, wenn die filtrirte Lösung über Schwefelsäure gestellt wird, nach einigen Tagen gut ausgebildete Krystalle aus. Diese wurden gesammelt, die Lauge weiter eingedampft und daraus abermals Krystalle erhalten, welche wie die ersten zwischen Papier getrocknet und einige Tage über Schwefelsäure gestellt wurden. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

I. 0,1085 Grm. Substanz in Salpetersäure und Wasser gelöst gaben mit Silberlösung vermischt 0,074 Grm. Chlorsilber = 16,86% Cl.

II. 0,267 Grm. Substanz in Salpetersäure und Wasser gelöst gaben mit Silberlösung vermischt 0,1845 Grm. Chlorsilber = 17,07% Cl.

Hiernach wäre dieses Salz die Verbindung von 1 At. Base mit 1 At. Salzsäure und würde zusammengesetzt sein nach der Formel

$$C_{16}H_7(NH_2)_2(NO_4)HCl,$$

welche 16,32% Cl verlangt.

Wendet man beim Lösen der Base in Wasser und verdünnter Salzsäure letztere im Ueberschuss an, so erhält man ein saures Salz, welches 2 At. Salzsäure enthält. Bei der Analyse gaben 0,2860 Grm. Substanz 0,3035 Grm. Chlorsilber, entsprechend 26,24% Cl.

Dieses spricht für die Formel

$$C_{16}H_7(NH_2)_2(NO_4), 2HCl$$

welche 27,8% Cl verlangt.

Hierdurch scheint es mir hinlänglich bewiesen zu sein, dass die Base mit Schwefelsäure drei, mit Salzsäure zwei verschiedene Salze bildet, je nach dem Verhältnisse, in welchem beide zusammen gebracht werden; besonders scheint das Wasser bei der Bildung dieser Salze eine Hauptrolle zu spielen, indem bei Gegenwart desselben sich vorzugsweise basische Verbindungen zu bilden scheinen.

Ein Versuch durch Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas eine Salzsäureverbindung der Base zu erhalten lieferte keine günstige Resultate, da selbst nach Tage langem Ueberleiten des Gases keine vollständige Umsetzung der Base zu erreichen war.

Ich habe nun noch einiger Versuche zu erwähnen, welche ich zur Erkennung der weiteren chemischen Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen anstellte. Wird die Base mit einem Ueberschuss von Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr im Salpeterbad einige Tage erhitzt, so geht sie

in eine neue Verbindung über, deren Jodgehalt sie als ein jodwasserstoffsaures Salz der Base erkennen lässt, in welchem 3 At. Wasserstoff durch 3 At. Aethyl substituirt sind. Der Inhalt des Rohres wurde nach hinreichender Erhitzung ausgeleert, das überflüssige Jodäthyl durch Filtration getrennt und der gelbe körnige Rückstand in heissem Wasser gelöst, wobei sich ein Theil desselben harzartig abschied. Die wässrige Lösung mit Ammoniak versetzt wurde hell orangeroth gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und aus Alcohol krystallisirt, wobei schöne grosse Krystalle als blättrige Nadeln erhalten wurden, welche sich äusserlich von der ursprünglichen Base durch eine etwas hellere Farbe unterschieden. Es war dieser krystallinische Niederschlag die basische Verbindung in welchem 3 At. Wasserstoff durch 3 At. Aethyl substituirt waren. Die wässrige Lösung des von dem unzersetzten Jodäthyl getrennten Inhaltes des Rohres, lieferte über Schwefelsäure verdunstet kleine körnige gelbe Krystalle welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferten: 0,6210 Grm. Substanz in Salpetersäure und Wasser gelöst gaben mit Silberlösung vermischt 0,369 Grm. Jodsilber = 0,1994 Grm. Jod oder 32,10% Jod.

Dieser Jodgehalt gestattet für das Salz die Formel

$$C_{16}\,H_4\,(C_4\,H_5)_3\,(NH_2)_2\,(NO_4),\,HJ$$

aufzustellen, welche 32,3% Jod verlangt.

Ich habe nun noch mit einigen Worten der Eigenschaften einer Nitroverbindung zu gedenken, welche neben der beschriebenen krystallinischen und dem bereits erwähnten gelben Oele bei der Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf das Steinöl entsteht, welche beim Reinigen der erhaltenen Krystalle von jenem gelben Oele durch Schütteln mit kaltem Alkohol gleichzeitig gelöst wird, aus dem sie sich, wie auch zum Theil aus dem gelben Oele selbst, nach einiger Zeit krystallinisch ausscheidet. Diese

in kleinen fettglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung schmilzt schon unter 100° C. und hat dabei die durch nachstehende Analysen gefundene gleiche procentische Zusammensetzung, wie jene andere erst bei 180° schmelzende krystallisirende Nitroverbindung. Es ist dieses ein Verhalten, welches bei weiteren Untersuchungen gewiss interessante Resultate liefern wird.

Die Krystalle wurden mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer verbrannt, wobei vor letzterem eine Schicht Kupferoxyd gelegt war. 0,1480 Grm. Substanz lieferten 0,2125 Kohlensäure = 0,0579 C = 39,16% C; sie gaben zugleich 0,044 Grm. Wasser = 0,0048 H = 3,29% H.

0,221 Grm. Substanz gaben 35,1 C.C. Stickstoff bei 24° und 750 MM. Barometerstand, welche nach der bereits öfter erwähnten Formel berechnet 0,03869 Grm. Stickstoff = 17% N entsprechen.

Es würde hiernach diese Verbindung zusammengesetzt sein nach der Formel:

$$C_{16}\,H_7\,(NO_4)_3.$$

C_{16}	=	96	=	39,8%	—	39,16%
H_7	=	7	=	2,9 „	—	3,29 „
N_3	=	42	=	17,4 „	—	17,0 „
O_{12}	=	96	=	39,9 „	—	
Atomgew.		241		100		

Obgleich in ihren äusseren Eigenschaften verschieden hat diese Verbindung die gleiche Zusammensetzung wie die zuerst erhaltene krystallinische Nitroverbindung.

Meine vorstehenden Untersuchungen über das aus dem rohen Sehnder Erdöl durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltene Steinöl ergaben also, dass letzteres, bis hinauf zum Siedepunkte 140°, aus einem Gemische polymerer

Kohlenwasserstoffe besteht, welche nach der Formel $C_n H_n$ zusammengesetzt und Petroleen genannt sind; dass ferner ein Theil dieser Kohlenwasserstoffe, dessen Siedepunkt zwischen 90—140° liegt mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt in der Weise zersetzt wird, dass sich daraus eine Nitroverbindung, das Trinitropetroleen, bildet nach der Formel $C_{16} H_7 (NO_4)_3$, welche letztere Formel zu dem Schlusse berechtigt, dass bei der Einwirkung des Säuregemisches auf die relativ zu gleichen Atomen zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe neben der Substituirung von H durch NO_4 auch die Oxydation eines Theils des Wasserstoffes dieser Verbindung vor sich geht. Es hat sich ferner ergeben, dass das Trinitropetroleen mit reducirenden Substanzen behandelt neben anderen noch weiter zu untersuchenden Körpern hauptsächlich eine Base liefert, in welcher 2 At. NO_4 durch 2 At NH_2, 1 At. NO_4 aber nicht substituirt ist, das Nitropetrolamin und dass dieses mit Schwefelsäure basische, neutrale und saure Salze bildet, während daraus mit Salzsäure nur basische und neutrale Salze erhalten werden konnten. Beim Behandeln mit Jodäthyl liess sich die jodwasserstoffsaure Verbindung der Base darstellen, in welcher bei längerem Erhitzen 3 At. Wasserstoff durch 3 At. Aethyl substituirt waren.